



(51) 国際特許分類6 C08L 31/04, C08K 3/38, 3/32, C08L 23/08, C08K 5/098, B32B 27/28	A1	(11) 国際公開番号 WO99/05213 (43) 国際公開日 1999年2月4日 (04.02.99)																								
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03310 (22) 国際出願日 1998年7月24日 (24.07.98) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平9/215694</td> <td>1997年7月25日 (25.07.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/218052</td> <td>1997年7月28日 (28.07.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/293415</td> <td>1997年10月9日 (09.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/293416</td> <td>1997年10月9日 (09.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/293417</td> <td>1997年10月9日 (09.10.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/114184</td> <td>1998年4月8日 (08.04.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/114185</td> <td>1998年4月8日 (08.04.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/114186</td> <td>1998年4月8日 (08.04.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本合成化学工業株式会社(NIPPON GOHSEI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒531-0076 大阪府大阪市北区大淀中1丁目1番88号 梅田スカイビル タワーイースト Osaka, (JP)		特願平9/215694	1997年7月25日 (25.07.97)	JP	特願平9/218052	1997年7月28日 (28.07.97)	JP	特願平9/293415	1997年10月9日 (09.10.97)	JP	特願平9/293416	1997年10月9日 (09.10.97)	JP	特願平9/293417	1997年10月9日 (09.10.97)	JP	特願平10/114184	1998年4月8日 (08.04.98)	JP	特願平10/114185	1998年4月8日 (08.04.98)	JP	特願平10/114186	1998年4月8日 (08.04.98)	JP	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 仁宮賢二(NINOMIYA, Kenji)[JP/JP] 〒567-0052 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内 Osaka, (JP) 国枝 誠(KUNIEDA, Makoto)[JP/JP] 〒712-8052 岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合成化学工業株式会社 水島事業所 水島工場内 Okayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 大石征郎(OISHI, Yukio) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島6丁目7番3号 第6新大阪ビル 1102号 Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
特願平9/215694	1997年7月25日 (25.07.97)	JP																								
特願平9/218052	1997年7月28日 (28.07.97)	JP																								
特願平9/293415	1997年10月9日 (09.10.97)	JP																								
特願平9/293416	1997年10月9日 (09.10.97)	JP																								
特願平9/293417	1997年10月9日 (09.10.97)	JP																								
特願平10/114184	1998年4月8日 (08.04.98)	JP																								
特願平10/114185	1998年4月8日 (08.04.98)	JP																								
特願平10/114186	1998年4月8日 (08.04.98)	JP																								
(54) Title: RESIN COMPOSITION, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND LAMINATE CONTAINING LAYER OF SAID RESIN COMPOSITION (54) 発明の名称 樹脂組成物、その製造法、およびその樹脂組成物の層を含む積層体 (57) Abstract A resin composition comprising a saponified ethylene/vinyl acetate copolymer (hereinafter referred as "EVOH"). (A) having an ethylene content of 20 to 60 % by mole and a degree of saponification of not less than 90 % by mole and, incorporated into the component (A), a boron compound (B) as an indispensable ingredient, acetic acid (C) as an optional component, and at least one compound as an indispensable component selected among acetic acid salts (D) and phosphoric acid compounds (E), the content of each component based on 100 parts by weight of EVOH (A) being 0.001 to 1 part by weight in terms of boron for the boron compound (B), 0 to 0.05 part by weight for acetic acid (C), 0.001 to 0.05 part by weight in terms of metal for the acetic acid salt (D), and 0.0005 to 0.05 part by weight in terms of phosphate group for the phosphoric acid compound (E). This resin composition is typically prepared by bringing EVOH (A) having a water content of 20 to 80 % by weight into contact with an aqueous solution containing the above components, conducting fluidized drying, and then conducting drying at rest.																										

(57)要約

エチレン含有量が20～60モル%、ケン化度が90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOHと略称する）（A）中に、必須成分としてのホウ素化合物（B）と、任意成分としての酢酸（C）と、必須成分としての、酢酸塩（D）およびリン酸化合物（E）から選ばれた少なくとも1種の化合物とが含有され、かつEVOH（A）100重量部に対する各成分の含有量が、

ホウ素化合物（B）はホウ素換算で 0.001～1 重量部、

酢酸（C）は0～0.05重量部、

酢酸塩（D）は金属換算で 0.001～0.05重量部、

リン酸化合物（E）はリン酸根換算で0.0005～0.05重量部

である樹脂組成物である。

この樹脂組成物は、典型的には、含水率20～80重量%のEVOH（A）を上記各成分を含む水溶液と接触させた後、流動乾燥を行い、ついで静置乾燥を行うことにより製造される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CC	クック	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CD	ドミニカ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン						

明 細 書

樹脂組成物、その製造法、およびその樹脂組成物の層を含む積層体

技術分野

本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（つまりエチレン-ビニルアルコール共重合体、以下EVOHと略称する）系の樹脂組成物、さらに詳しくは、熔融成形時のロングラン性に優れ、得られた熔融成形物はフィッシュアイやスジが少ないため外観に優れ、かつ積層体としたときの層間接着性に優れた樹脂組成物に関するものである。またその樹脂組成物の製造法、およびその樹脂組成物の層を有する積層体に関するものである。

背景技術

一般に、EVOHは、透明性、ガスバリアー性、保香性、耐溶剤性、耐油性などの性質が極めて優れている。そこで、そのような特性を生かして、EVOHは、食品包装材料、医薬品包装材料、工業薬品包装材料、農薬包装材料等のフィルムやシート、あるいはボトル等の容器に成形されて利用されている。

EVOHの成形にあたっては、通常熔融成形が行われ、その熔融成形により、フィルム状、シート状、ボトル状、カップ状、チューブ状、パイプ状をはじめとする種々の形状に加工され、実用に供されている。そのため、EVOHの加工性（成形性）は大変重要である。またEVOHに機械的強度、耐湿性、ヒートシール性等を付与するために、EVOHをポリオレフィン系樹脂等の基材と接着剤層を介して共押出することにより積層体とすることも多く、そのときの積層体の層間接着性も重要である。

このようにEVOHは、上述の諸特性を生かして実用的な製品とするためには、熔融成形時のロングラン性、成形物の外観（フィッシュアイやスジがないこと）、層間接着性についても、充分満足のいくものでなければならないが、EVOHは一般の汎用の成形用樹脂に比すると熔融成形性が劣るため、成形性改善措置を講じる必要がある。

次の文献には、EVOHをホウ素化合物で処理するか、EVOHにホウ素化合物を含有させることにつき記載がある。

(1) 特公昭49-20615号公報には、EVOHをホウ素化合物で処理することにより、熱安定性、機械的性質にすぐれたEVOHを製造する方法につき開示がある。

(2) 特開昭59-192564号公報には、ホウ素化合物で処理したEVOH層の片面または両面に、カルボキシル基または水酸基を有する変性ポリオレフィンよりなる接着剤層を介してポリオレフィンを積層してなるガスバリアー性積層体が表示されており、この積層体は層間接着性が向上しているとしている。ホウ素化合物で処理したEVOHのホウ素含有量は、0.002～0.2重量%、好ましくは0.005～0.1重量%である。

(3) 本出願人の出願にかかる特開昭55-12108号公報には、溶融成形可能なビニルアルコール系共重合体(EVOHを含む)に0.02～2重量%の迅速反応型メルテンション向上剤(ホウ酸、ホウ素を含む)を配合した組成物を溶融成形することが示されている。

(4) 同じく本出願人の出願にかかる特開昭57-34148号公報には、EVOH100重量部に、アルコール系可塑剤2～15重量部と、ホウ酸またはホウ砂0.05～3重量部とを含有させてなるドロウダウン性が少なくかつ耐衝撃性が優れた樹脂組成物が示されている。

次の文献には、EVOHをリン酸化合物で処理するか、EVOHにリン酸化合物を含有させることにつき記載がある。

(1) 特開昭52-954号公報には、ポリビニルアルコール系ポリマー(EVOHを含む)に特定のpKa値を有する多塩基酸の部分アルカリ金属塩(クエン酸二水素カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、酒石酸水素ナトリウム等)を0.001～1重量%含有させた組成物につき開示がある。多塩基酸の部分アルカリ金属塩の配合目的は、熱安定性の向上、加熱成形加工性の向上にある。

(2) 特開昭64-66262号公報には、EVOHに、周期律表第II族の金属塩(酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等)0.0005～0.05重量%(金属換算で)と、pKaが3.5以上で常圧下の沸点が180℃以上の酸性物質(アジピン酸、安息香酸、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、アスパラギン酸等)0.0005～

0.05重量%と、 pK_a が3.5以上で常圧下の沸点が120℃以下の酸性物質（酢酸、ギ酸等）を0.01～0.2重量%とを含有させた組成物につき開示がある。

（3）特開平2-235952号公報には、EVOHに、アルカリ金属酢酸塩と、酢酸と、リン酸またはアルカリ金属リン酸水素塩とを特定の少量割合配合したEVOH組成物、およびその組成物を最内層とする多層容器が示されている。これらの化合物の配合目的は、臭気成分の発生を減少、熱安定性の向上にある。

（4）本出願人の出願にかかる特開昭62-143954号公報には、EVOHを、 pK_a が5.0以下の酸基を有する酸（酢酸、リン酸、第一リン酸ナトリウム等）と、 pK_a が3.4以下の酸基を有する多塩基酸のカルシウムまたはマグネシウム塩（第一リン酸カルシウム、第一リン酸マグネシウム等）とで処理するEVOHの処理方法が示されている。この処理の目的は、熔融成形時の熱安定性を改良し、フィルム等に成形したときにフィッシュアイ等の発生がない美しい成形品を得ることにある。

上述のように、EVOHをホウ素化合物で処理するか、EVOHにホウ素化合物を含有させることについてはいくつかの提案がなされており、また、EVOHをリン酸化合物で処理するか、EVOHにリン酸化合物を含有させることについてもいくつかの提案がなされている。

しかしながら、EVOHの成形性や品質に対する要求性能は、最近では以前に比し格段に厳しくなっており、上述の文献に開示の方法ではそのような厳しい要求に充分には応えることができなくなっている。たとえば、上述の文献に記載の方法によれば、直径が0.1mm以上のフィッシュアイやゲルの改善は認められるものの、直径が0.1mm未満の小さなフィッシュアイやゲルについては、これを実用上支障ない程度に減少するには至っていない。

本発明は、このような背景下において、熔融成形性（ロングラン成形性）、成形物の外観（フィッシュアイやスジの減少）、積層体としたときの層間密着性の点で、従来に比し一段と改良を図ったEVOH樹脂組成物とその製造法とを提供すること、およびその樹脂組成物の層を有する積層体を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明の樹脂組成物は、エチレン含有量が20～60モル%、ケン化度が90モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOHと略称する）（A）中に、必須成分としてのホウ素化合物（B）と、任意成分としての酢酸（C）と、必須成分としての、酢酸塩（D）およびリン酸化合物（E）から選ばれた少なくとも1種の化合物とが含有され、かつEVOH（A）100重量部に対する各成分の含有量が、

ホウ素化合物（B）はホウ素換算で 0.001～1 重量部、

酢酸（C）は 0～0.05重量部、

酢酸塩（D）は金属換算で 0.001～0.05重量部、

リン酸化合物（E）はリン酸根換算で0.0005～0.05重量部であることを特徴とするものである。

本発明の樹脂組成物の製造法は、上述の樹脂組成物を得るにあたり、

含水率20～80重量%のEVOH（A）を、必須成分としてのホウ素化合物（B）と、任意成分としての酢酸（C）と、必須成分としての、酢酸塩（D）およびリン酸化合物（E）から選ばれた少なくとも1種の化合物とを含む水溶液と接触させることを特徴とするものである。

この場合、その水溶液に含有される水と、EVOH（A）に含有される水との合計量100重量部に対する各成分の割合を、

ホウ素化合物（B）は 0.001～ 0.5重量部、

酢酸（C）は 0.005～1 重量部、

酢酸塩（D）は 0.001～ 0.5重量部、

リン酸化合物（E）は0.0001～ 0.5重量部

に設定することが特に好ましい。

またこの場合、EVOH（A）に、必須成分としてのホウ素化合物（B）と、任意成分としての酢酸（C）と、必須成分としての、酢酸塩（D）およびリン酸化合物（E）から選ばれた少なくとも1種の化合物とを含む水溶液と接触させた後、流動乾燥を行い、かつその流動乾燥の前または後に静置乾燥を行うこと、殊に、まず流動乾燥を行ってから静置乾燥を行うことが好ましい。

本発明の積層体は、上述の樹脂組成物からなる層の少なくとも片面に、熱可塑性樹

脂層を積層してなることを特徴とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

〈各成分の定量〉

本発明において、上記の成分（Ｂ）～（Ｅ）の定量は、次のようにして行うことができる。

・成分（Ｂ）：樹脂組成物をアルカリ溶融して、ＩＰＣ発光分光分析によりホウ素量を定量する。

・成分（Ｃ）：樹脂組成物を熱水抽出し、抽出液をアルカリで中和滴定して酢酸量を定量する。

・成分（Ｄ）：樹脂組成物を灰化後、塩酸水溶液に溶解して、原子吸光分析によりそれぞれの金属量を定量する。

・成分（Ｅ）：樹脂組成物を温希硫酸で抽出して、吸光光度法（モリブデン青）によりリン酸根を定量する（ＪＩＳ Ｋ ０１０２に準拠）。

〈ＥＶＯＨ（Ａ）〉

本発明におけるＥＶＯＨ（Ａ）としては、エチレン含有量が２０～６０モル％（好ましくは２５～５５モル％）、酢酸ビニル単位のケン化度が９０モル％以上（好ましくは９５モル％以上）のものが用いられる。エチレン含有量が２０モル％未満では高湿時のガスバリアー性、溶融成形性が低下し、一方エチレン含有量が６０モル％を越えると十分なガスバリアー性が得られない。ケン化度が９０モル％未満では、ガスバリアー性、熱安定性、耐湿性等が低下して、本発明の目的を達成することができない。

また、ＥＶＯＨ（Ａ）は、成形性および成形物の機械的物性の点で、メルトインデックス（ＭＩ）（２１０℃、荷重２１６０ｇ）が０．５～１００ｇ／１０分（さらには１～５０ｇ／１０分）の範囲にあることが望ましい。

上記ＥＶＯＨ（Ａ）は、エチレン－酢酸ビニル共重合体をケン化（加水分解）することによって得られる。ここでエチレン－酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、たとえば懸濁重合、エマルジョン重合、溶液重合などにより製造される。エチレン－酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行いうる。

EVOHは、少量であれば、 α -オレフィン、不飽和カルボン酸系化合物、不飽和スルホン酸系化合物、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルエーテル、ビニルシラン化合物、塩化ビニル、スチレンなどの他のモノマーで「共重合変性」されても差し支えない。また本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化など「後変性」されても差し支えない。

〈ホウ素化合物(B)〉

EVOH(A)に含有されるホウ素化合物(B)としては、ホウ酸またはその金属塩、たとえば、ホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などがあげられる。これらの中では、ホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が好適である。

EVOH(A)100重量部に対するホウ素化合物(B)の含有量は、ホウ素換算で、0.001~1重量部、好ましくは0.001~0.5重量部、特に好ましくは0.002~0.1重量部に設定される。その含有量が0.001重量部未満ではホウ素化合物(B)含

有の効果が得られず、一方1重量%を越えるときは、熔融成形時にゲルやフィッシュアイが多発して、本発明の目的を達成することができない。

〈酢酸 (C)〉

酢酸 (C) は、必要に応じて含有させる任意成分である。EVOH (A) に100重量部に対する酢酸 (C) の含有量は、0~0.05重量部、好ましくは0.0005~0.03重量部、さらに好ましくは0.0005~0.01重量部に設定される。酢酸 (C) の含有量が0.05重量部を越えるときは、ロングラン性が低下し、本発明の目的を達成することができない。

〈酢酸塩 (D)、リン酸化合物 (E)〉

EVOH (A) には、必須成分としての上記のホウ素化合物 (B) のほかに、さらに必須成分として、酢酸塩 (D) およびリン酸化合物 (E) から選ばれた少なくとも1種の化合物とを含有させる。(D) および (E) の両者を含有させてもよく、(D) または (E) のどちらかのみを含有させてもよい。

EVOH (A) に含有される酢酸塩 (D) としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸マンガン、酢酸銅、酢酸コバルト、酢酸亜鉛等をあげることができるが、特に酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムが好適である。

EVOH (A) に酢酸塩 (D) を含有させるときのEVOH (A) 100重量部に対する酢酸塩 (D) の含有量は、金属換算で、0.001~0.05重量部、好ましくは0.0015~0.04重量部、特に好ましくは0.002~0.03重量部に設定される。酢酸塩 (D) の含有量が金属換算で0.001重量部未満では熔融成形時のロングラン性や層間接着性が不足し、一方0.05重量部を越えるときは、成形物の外観が低下して、本発明の目的を達成することができない。

EVOH (A) に含有されるリン酸化合物 (E) としては、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウム、

リン酸水素亜鉛、リン酸水素バリウム、リン酸水素マンガン等をあげることができる。これらの中では、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素マグネシウムが好適である。

EVOH(A)にリン酸化合物(E)を含有させるときのEVOH(A)100重量部に対するリン酸化合物(E)の含有量は、リン酸根換算で、0.0005~0.05重量部、好ましくは0.001~0.04重量部、さらに好ましくは0.002~0.03重量部に設定される。リン酸化合物(E)の含有量がリン酸根換算で0.0005重量部未満ではロングラン性や層間接着性が不足し、一方0.05重量部を越えるときは、成形物の外観性が低下して、本発明の目的を達成することができない。

〈樹脂組成物の製造法〉

上述の樹脂組成物は、最終的にEVOH(A)中に各成分が上記の特定量含有されるのであれば種々の方法が採用されるものの、EVOH(A)の水/アルコール溶液の多孔性析出物を上記各成分を含む水溶液と接触させた後、乾燥する方法(方法1とする)が、EVOH(A)中に均一に効率良く分散させるという点で特に好ましいので、以下においてはこの方法1につき詳述することにする。

この方法1においては、より詳細には、上述の樹脂組成物は、含水率20~80重量%(好ましくは30~70重量%、殊に35~65重量%)のEVOH(A)を、必須成分としてのホウ素化合物(B)と、任意成分としての酢酸(C)と、必須成分としての、酢酸塩(D)およびリン酸化合物(E)から選ばれた少なくとも1種の化合物とを含む水溶液と接触させること、

この際には、好ましくは、その水溶液に含有される水と、EVOH(A)に含有される水との合計量100重量部に対する各成分の割合を、

ホウ素化合物(B)は0.001~0.5重量部(好ましくは0.001~0.5重量部、殊に0.002~0.2重量部)、

酢酸(C)は0.005~1重量部、

酢酸塩(D)は0.001~0.5重量部(好ましくは0.005~0.4重量部、殊に0.01~0.3重量部)、

リン酸化合物(E)は0.0001~0.5重量部(好ましくは0.001~0.3重量%)に設定すること

により製造される。このときの水溶液は、水のほかにアルコール（殊にメタノール）を含んでいてもよい。

EVOH (A) の含水率が20重量%未満では、得られる樹脂組成物を熔融成形した場合に微小フィッシュアイが多くなる傾向があり、一方EVOH (A) の含水率が80重量%を越えるときは、後の乾燥工程においてEVOH (A) が融着を起こしやすくなる傾向がある。

EVOH (A) は、多孔性析出物であることが好ましい。多孔性析出物とは、径が0.1~10 μ mの細孔が均一に分布したミクロポーラスな内部構造を持つものである。このような多孔性析出物は、EVOHの溶液（水／アルコール混合溶媒溶液）を凝固浴中に押し出すにあたって、EVOH溶液の濃度（20~80重量%）、温度（45~70℃）、溶媒の種類（水／アルコール混合重量比=80/20~5/95）、凝固浴の温度（1~20℃）、滞留時間（0.25~30時間）、凝固液中でのEVOH量（0.02~2重量%）などを適宜に調節することにより得ることができる。凝固浴としては、水または水／アルコール混合溶媒が適当である。

含水率20~80重量%のEVOH (A) は、そのほか、ペレット状（場合により粉体状）のEVOHと水とを混合攪拌してEVOHに吸水させる方法、EVOHに水蒸気を吹き込む方法なども採用される。またEVOHの製造時に若干のメタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールと共に含水させることも可能であり、この際、少量のエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの可塑剤を含んでいても差し支えない。

水溶液中の各成分の濃度は、上記の範囲に設定することが重要であり、これらの成分の濃度が上記範囲よりも少ないときは、これらの成分の含有効果が期待できず、一方上記範囲よりも多いときは、得られる樹脂組成物を熔融成形したときに、成形物に微小フィッシュアイ（直径が0.1mm未満のフィッシュアイ）が生じやすくなる。

EVOH (A) に塩型のリン酸化合物（E）を含有させるときには、酸性の水溶液にリン酸化合物（E）を仕込んで溶解させた水溶液にEVOH (A) を接触させることが特に望ましい。このようにすると、白濁のない水溶液が調製されると共に、熔融成形性に優れ、直径が0.1mm未満のフィッシュアイの発生を抑制することができ、かつロングラン成形性も好ましいEVOH樹脂組成物が得られるからである。リン酸化合物（E）の溶解は、20~40℃程度で行うことが多い。

このときの酸性の水溶液としては、ホウ酸（ホウ素化合物（B））の一例でもあ

る)、酢酸(C)またはリン酸が好適である。これらの酸の濃度については上述したように設定することが好ましい。酸の水溶液は、0.001～0.1重量%程度のメタノール、エタノール、プロパノール、酢酸メチル、酢酸エチル等を含有していても差し支えない。

上述の方法1のほか、EVOH(A)の水/アルコール溶液に上記各成分を含む水溶液を添加後、凝固槽中に析出させ、ついでその(多孔性の)析出物を乾燥する方法(方法2とする)も採用される。このときにも、EVOH(A)中に均一に効率良く分散させることができる。

なお方法1, 2の変形として、上記各成分のうちの酢酸(C)および酢酸塩(D)は、EVOHの製造時に調整することも可能である。たとえば、ケン化工程で使用したアルカリ(水酸化ナトリウム)を酢酸で中和して、副生する酢酸塩(酢酸ナトリウム)(D)の量を水洗処理等により調整したり、あるいは中和に用いた過剰の酢酸(C)を乾燥処理等により調整したりすることも可能である。

〈乾燥方法〉

上記工程の後には(たとえば方法1に従って各成分を含む水溶液による接触処理を行った後には)、乾燥を行う。

乾燥方法としては種々の乾燥方法を採用することができるものの、本発明においては、流動乾燥を行い、かつその流動乾燥の前または後に静置乾燥を行う乾燥方法、すなわち、(i)流動乾燥処理後に静置乾燥処理を行うか、あるいは(ii)静置乾燥処理後に流動乾燥処理を行う方法が好ましい。

特に、最終組成物の溶融成形時の吐出変動をより確実に防止できる点で、上記(i)の流動乾燥処理後に静置乾燥処理を行う方法が好適である。

ここで言う流動乾燥とは、実質的にペレット状または粉体状等の樹脂組成物が機械的にもしくは熱風により攪拌分散されながら行われる乾燥を意味する。流動乾燥を行うための乾燥器としては、たとえば、円筒・溝型攪拌乾燥器、円筒乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器などが用いられる。

静置乾燥とは、実質的に樹脂組成物が攪拌、分散などの動的な作用を与えられずに行われる乾燥を意味する。静置乾燥を行うための乾燥器としては、たとえば、材料静

置型として回分式箱型乾燥器が、材料移送型としてバンド乾燥器、トンネル乾燥器、
縦型サイロ乾燥器などを用いることができる。

まず、上記(i)の流動乾燥処理後に静置乾燥処理を行う方法について説明する。

流動乾燥処理時に用いられる加熱ガスとしては、空気または不活性ガス（窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等）が用いられる。加熱ガスの温度は、95℃以下、殊に40～90℃が好ましい。温度が95℃を越えると、ペレット状や粉体状のEVOH(A)が融着を起こすおそれがある。

乾燥器内の加熱ガスの速度は、0.7～10 m/sec、好ましくは0.7～5.0 m/sec、さらに好ましくは1.0～3.0 m/secとすることが適当である。加熱ガスの速度が0.7 m/sec未満ではペレット状や粉体状のEVOHの融着が起こりやすく、一方10 m/secを越えるとペレットの欠けや微粉の発生が起こりやすくなる。

流動乾燥時間は、樹脂組成物の処理量にもよるが、通常は5分～36時間、好ましくは10分～24時間とするのが適当である。

上記の条件で樹脂組成物が流動乾燥処理されるのであるが、該処理後の樹脂組成物の含水率は5～60重量%（さらには10～55重量%、殊に15～50重量%）とすることが好ましい。含水率が5重量%未満では、静置乾燥処理後の最終製品を熔融成形した場合に吐出変動が起こりやすく、一方60重量%を越えると、後の静置乾燥処理時にペレット状や粉体状の樹脂組成物の融着が起こりやすく、また得られる樹脂組成物を熔融成形したときに微小フィッシュアイが多くなる傾向がある。

また、この流動乾燥処理においては、その流動乾燥処理前よりも5重量%以上（さらには10～45重量%）含水率を低減することが好ましく、含水率の低下が5重量%未満の場合には、得られる樹脂組成物を熔融成形した場合に微小フィッシュアイが多くなる傾向がある。

上記のようにして流動乾燥処理された樹脂組成物は、ついで静置乾燥処理に供される。この静置乾燥処理に用いられる加熱ガスも、同様に不活性ガス（窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等）が用いられる。加熱ガスの温度は75℃以上、好ましくは85～150℃が適当であり、加熱ガス温度が75℃未満では乾燥時間を極端に長くする必要があり、経済的に不利となる。

乾燥器内のガスの速度は1.0 m/sec未満、さらには0.01～0.5 m/secとすることが好ましく、ガス速度が1.0 m/secを越えると樹脂組成物を静置状態に保つことが難し

くなる。

静置乾燥処理の時間も、樹脂組成物の処理量により一概に言えないが、通常は10分～72時間が好ましく、さらには1～48時間が好ましい。

上記の条件で樹脂組成物が静置乾燥処理されて、最終的に目的とする樹脂組成物が得られる。静置乾燥処理後（最終）の樹脂組成物の含水率は0.001～2重量%（特に0.01～1重量%）になるようにするのが好ましく、含水率が0.001重量%未満では樹脂組成物のロングラン成形性が低下する傾向にあり、一方2重量%を越えるときには成形物に水の発泡による欠陥が発生しやすくなる。

次に、上記(ii)の静置乾燥処理後に流動乾燥処理を行う方法について説明する。

このときの静置乾燥処理時の条件は、上記の静置乾燥処理時の条件と基本的には同じであるが、加熱ガスの温度を100℃以下とすることが好ましく、さらには40～95℃とすることが好ましい。加熱ガス温度が100℃を越えるとペレット状や粉体状のEVOHが融着が起こりやすくなる。

静置乾燥処理の時間としては、樹脂組成物の処理量にもよるが、通常は10分～48時間が好ましく、さらには30分～36時間が好ましい。

静置乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は10～70重量%（さらには15～60重量%、殊に20～50重量%）とすることが好ましく、含水率が10重量%未満では、流動乾燥処理後の最終製品を溶融成形した場合に微小フィッシュアイが多くなる傾向にあり、一方含水率が70重量%を越えるときは、最終製品を溶融成形した場合に吐出変動が起こりやすくなる。

またこの静置乾燥処理においては、その静置乾燥処理前より3重量%以上（特に5～30重量%）含水率を低くすることが好ましい。含水率の低下が3重量%未満の場合は、最終製品に微粉やペレットの欠けが発生しやすくなる。

上記の如く静置乾燥処理された樹脂組成物は、ついで流動乾燥処理に供される。流動乾燥処理の条件も、上記の流動乾燥処理時の条件と基本的には同じではあるが、加熱ガスの温度を80℃以上とすることが好ましく、さらには95～150℃が好ましい。加熱ガスの温度が80℃未満では、乾燥時間を極端に長くする必要があり、経済的に不利となる。

流動乾燥処理の時間も、樹脂組成物の処理量にもよるが、通常は10分～48時間が好ましく、さらには30分～24時間が好ましい。

このような流動乾燥処理を経て、上記と同様、最終的に目的とする含水率 0.001～2 重量%の樹脂組成物が得られる。

〈溶融成形〉

本発明においては、EVOH (A) に、必須成分としてのホウ素化合物 (B) と、任意成分としての酢酸 (C) と、必須成分としての、酢酸塩 (D) およびリン酸化合物 (E) から選ばれた少なくとも 1 種の化合物とを特定量含有させることにより、はじめて目的とする樹脂組成物が得られるのであって、これらの条件を満たさない場合には、本発明の目的は達成しえない。

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、抗菌剤、フィラー、他樹脂などの添加剤を配合することも可能である。特にゲル発生防止剤として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩を添加することもできる。

また、EVOH (A) として、異なる 2 種以上の EVOH を用いることも可能であり、このときは、エチレン含有量が 5 モル%以上異なるか、ケン化度が 1 モル%以上異なる EVOH のブレンド物を用いることにより、ガスバリアー性を確保しながら、高延伸時の延伸性、真空圧空成形や深絞り成形などの二次加工性を向上させることができる。

溶融成形方法としては、押出成形法 (T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、異型押出等)、射出成形法が主として採用される。溶融成形温度は、150～250℃の範囲から選ぶことが多い。

この溶融成形により、フィルム、シート、容器、繊維、棒、管をはじめとする各種の成形物が得られる。またこれらの成形物の粉碎品 (回収品を再使用する時など) やペレットを用いて、再び溶融成形に供することも多い。

〈積層体〉

本発明で得られた樹脂組成物は、上述の如き成形物の製造に用いることができるが、特にその樹脂組成物からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を積層してなる積層体として用いることが好ましく、これにより実用に適した積層体を得られる。

得られた積層体は、本発明のEVOH組成物を用いているため、ガスバリアー性、透明性はもとより、高延伸時および真空圧空成形や深絞り成形のような二次加工時の層間接着性に非常に優れた効果を示す。

積層体を製造するにあたっては、本発明で得られたEVOH組成物の層の片面または両面に他の基材を積層する。積層方法としては、たとえば、この組成物のフィルム、シートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該組成物を溶融押出する方法、該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、本発明で得られたEVOH組成物のフィルム、シートと他の基材のフィルム、シートとを接着剤（有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等）を用いてラミネートする方法などがあげられる。

共押出の場合の相手側樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酢エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4~20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独または共重合体、あるいはこれらのオレフィンの単独または共重合体を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどがあげられる。エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物も共押出可能である。上記のなかでも、共押出製膜の容易さ、フィルム物性（特に強度）の実用性の点から、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエステルが好ましく用いられる。

さらに、本発明で得られた樹脂組成物から一旦フィルム、シート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、前記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材（紙、金属箔、一軸または二軸延伸プラスチックフィルムまたはシート、織布、不織布、金属、木質等）が使用可能である。

積層体の層構成は、本発明で得られた樹脂組成物の層をa（ a_1 、 a_2 、 \dots ）、他の基材、たとえば熱可塑性樹脂層をb（ b_1 、 b_2 、 \dots ）とするとき、フィル

ム、シート、ボトル状であれば、 a/b の二層構造のみならず、 $b/a/b$ 、 $a/b/a$ 、 $a_1/a_2/b$ 、 $a/b_1/b_2$ 、 $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ 等任意の組み合わせが可能であり、フィラメント状では a 、 b がバイメタル型、芯(a)-鞘(b)型、芯(b)-鞘(a)型、あるいは偏心芯鞘型など任意の組み合わせが可能である。

また、共押出の場合、 a に b 、 b に a をブレンドしたり、 a や b の少なくとも一方に両層面の密着性を向上させる樹脂を配合することもできる。

本発明における積層体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、さらにその積層体の物性を改善するために延伸処理を施すことも好ましい。

本発明においては、延伸時に破断、ピンホールやクラック、延伸ムラ、デラミネーション等の生じない延伸フィルム、延伸シート、延伸ボトル等が得られる。

延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行った方が物性的に良好である。

延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法等のほか、深絞り成形、真空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は、同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は $80\sim 170^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲から選ばれる。

延伸が終了した後は、通常は熱固定を行う。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら $80\sim 170^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ で $2\sim 600$ 秒間程度熱処理を行う。

また、生肉、加工肉、チーズ等の熱収縮包装用途に用いる場合には、延伸後の熱固定は行わずに製品フィルムとし、上記の生肉、加工肉、チーズ等を該フィルムに収納した後、 $50\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $70\sim 120^{\circ}\text{C}$ で、 $2\sim 300$ 秒程度の熱処理を行って、該フィルムを熱収縮させて密着包装をする。

かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。また、得られる積層体は、必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライミネート処理、溶液または熔融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

上記の如く得られたフィルム、シートあるいは容器等は、食品、医薬品、工業薬

品、農薬等を包装する各種の包装材料として有用である。

発明を実施するための最良の形態

次に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。以下「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準で表わしたものである。なおメルトインデックスMIは、210℃、荷重2160gで測定したものである。

実施例1～12、比較例1～10

実施例1

エチレン含有量35モル%、ケン化度99.5モル%、MIが20 g/10minのEVOH(A)のケン化後の水/メタノール溶液を、水中にストランド状に押し出して凝固させた後、切断してペレット化することにより、含水状態の多孔性析出物(EVOH(A)100部に対して水100部含有)を得た。ついでこの含水多孔性析出物を、0.5%の酢酸水溶液で洗浄し、さらに水で洗浄後、0.2%のホウ酸(B)、0.1%の酢酸(C)および0.1%の酢酸ナトリウム(D)を含有する水溶液中に投入し、30℃で5時間攪拌した後、下記の条件で乾燥を行って、EVOH(A)100重量部に対して、ホウ酸(B)、酢酸(C)および酢酸ナトリウム(D)をそれぞれ0.03重量部(ホウ素換算)、0.009重量部および0.01重量部(ナトリウム換算)含有するEVOH組成物を得た。

なお乾燥は、上記各成分を含む水溶液と接触させた後のペレット(含水率は50%)を、回分式流動層乾燥器を用いてまず70℃の窒素ガス中で流動させながら約3時間乾燥することにより含水率25%にまで乾燥し、ついで回分式箱型乾燥器を用いて120℃の窒素ガス中で約22時間静置乾燥を行って含水率0.3%にまで乾燥することにより行った。

ついで、得られたEVOH組成物をTダイを備えた単軸押出機に供給し、下記の条件で、厚さ120μmのEVOHフィルムの成形を行って、下記の要領で外観およびロングラン性の評価を行った。フィルム成形時の吐出は安定していた。

(単軸押出機による製膜条件)

スクリー内径 40mm

L/D	28
スクリー圧縮比	3.2
Tダイ	コートハンガータイプ
ダイ巾	450mm
押出温度	C ₁ : 180℃、 H : 210℃
	C ₂ : 200℃、 D : 210℃
	C ₃ : 220℃、
	C ₄ : 220℃

(外観)

上記の成形直後のフィルム(10cm×10cm)の外観について、①スジおよび②フィッシュアイ(直径0.01mm以上 0.1mm未満のフィッシュアイ)の発生状況を目視観察して、以下のとおり評価した。

①スジ

- : スジは認められなかった。
- △: スジがわずかに認められるが、実用上問題なし。
- ×: スジが多発し、実用上使用不可。

②フィッシュアイ

- : 0～3個、○: 4～10個、△: 11～50個、×: 51個以上

(ロングラン性)

上記の成形を10日間連続に行って、その時の成形フィルムについて、スジ、ゲル、フィッシュアイの増加状況を目視観察して、以下のとおり評価した。

- : 増加は認められなかった。
- △: 若干の増加が認められた。
- ×: 著しい増加が認められた。

また、得られたEVOH組成物を用いて、フィードブロック5層Tダイにより、ポリプロピレン層/接着樹脂層/EVOH組成物層/接着樹脂層/ポリプロピレン層の層構成となるように製膜し、多層積層フィルムを作製した。多層積層フィルム成形時のEVOH組成物の吐出は安定していた。

なお、フィルムの構成は、両外層のポリプロピレン層(ポリプロピレンのMIは1.2 g/10min)が100μm、接着樹脂層(接着樹脂が無水マレイン酸変性ポリプロ

ビレンであり、そのMIは2.6 g/10min)が25 μ m、中間層のEVOH組成物層が50 μ mとした。

かかる多層積層フィルムについて、延伸ムラおよび層間接着性を下記のようにして評価した。

(延伸ムラ)

上記の多層構造体を8 cm×8 cmにサンプリングし、該サンプルを150℃で1分間予熱し、100 mm/secの延伸速度で、縦方向に3倍、横方向に3倍の順(延伸倍率:9倍)で逐次二軸延伸を行い、得られた延伸フィルムの外観変化により下記の基準で評価した。

○: スジの発生は全く認められなかった。

○: 小さなスジが僅かに認められるものの、実用上問題なし。

△: 大きなスジが1～2本のスジが発生し、実用上の使用に制限あり。

×: 大きなスジが3本以上発生し、実用上使用不可。

(層間接着性)

上記の多層構造体の延伸フィルムのEVOH層と接着剤層の接着強度をオートグラフにて、20℃、引張速度300 mm/minでTピール法により測定して、以下のとおり評価した。

○: 1000 g/15mm以上

△: 300～1000 g/15mm未満

×: 300 g/15mm未満

実施例2

エチレン含有量40モル%、ケン化度99モル%、MIが30 g/10minのEVOH(A)のケン化後の水/メタノール溶液の多孔性析出物(EVOH(A)100部に対して水150部含有)を水で洗浄してケン化時の副生成物である酢酸ナトリウム(D)を0.3%まで除去した後、さらにこれを0.2%のホウ酸(B)および0.1%の酢酸(C)を含有する水溶液中に投入し、30℃で4時間攪拌した後、下記の条件で乾燥を行って、EVOH(A)100部に対して、ホウ酸(B)、酢酸(C)および酢酸ナトリウム(D)をそれぞれ0.02部(ホウ素換算)、0.008部および0.02部(ナトリウム換算)含有する本発明のEVOH組成物を得て、実施例1と同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率60%のペレットを80℃×3時間の条件で流動乾燥して含水率を22%にまで低減し、ついで125℃×20時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例3

実施例1において、0.5%のホウ酸(B)、0.1%の酢酸(C)および0.05%の酢酸ナトリウム(D)を含有する水溶液で処理した以外は同様に行って、EVOH(A)100部に対して、ホウ酸(B)、酢酸(C)および酢酸ナトリウム(D)をそれぞれ0.07部(ホウ素換算)、0.008部および0.006部(ナトリウム換算)含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率50%のペレットを70℃×2時間の条件で流動乾燥して含水率を30%にまで低減し、ついで125℃×24時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例4

実施例2において、0.1%のホウ酸(B)および0.05%の酢酸(C)を含有する水溶液で処理した以外は同様に行って、EVOH(A)100部に対して、ホウ酸(B)、酢酸(C)および酢酸ナトリウム(D)をそれぞれ0.009部(ホウ素換算)、0.005部および0.02部(ナトリウム換算)含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率50%のペレットを70℃×3時間の条件で流動乾燥して含水率を25%にまで低減し、ついで120℃×22時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例5

実施例2において、EVOH(A)として、エチレン含有量30モル%、ケン化度99.5モル%、MIが20 g/10minのEVOH(A₁)とエチレン含有量42モル%、ケン化度99.6モル%、MIが15 g/10minのEVOH(A₂)の混合物(A₁/A₂の混合重量比が70/30)を用いた以外は同様に行って、EVOH(A)100部に対して、ホウ酸(B)、酢酸(C)および酢酸ナトリウム(D)をそれぞれ0.018部(ホウ素換算)、0.008部および0.02重量部(ナトリウム換算)含有するEVOH組成物

を得て、同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率60%のペレットを80℃×3時間の条件で流動乾燥して含水率を22%にまで低減し、ついで125℃×20時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例6

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量30モル%、ケン化度99.5モル%、MIが20 g/10minのEVOH(A₁)とエチレン含有量47モル%、ケン化度97モル%、MIが35 g/10minのEVOH(A₂)の混合物(A₁/A₂の混合重量比は80/20)を用いた以外は同様に行って、EVOH(A)100部に対して、ホウ酸(B)、酢酸(C)および酢酸ナトリウム(D)をそれぞれ0.029部(ホウ素換算)、0.009部および0.011部(ナトリウム換算)含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率50%のペレットを70℃×2時間の条件で流動乾燥して含水率を30%にまで低減し、ついで125℃×24時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例7

実施例1において、0.5%のホウ酸(B)、0.1%の酢酸(C)および0.015%のリン酸二水素ナトリウム(E)を含有する水溶液で処理した以外は同様に行って、EVOH(A)100部に対して、ホウ酸(B)、酢酸(C)およびリン酸二水素ナトリウム(E)をそれぞれ0.07部(ホウ素換算)、0.008部および0.01部(リン酸根換算)含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率50%のペレットを70℃×3時間の条件で流動乾燥して含水率を25%にまで低減し、ついで120℃×22時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例8

実施例1において、エチレン含有量40モル%、ケン化度99モル%、MIが30 g/10minのEVOH(A)を用いて、0.2%のホウ酸(B)、0.1%の酢酸(C)および0.007%のリン酸二水素カルシウム(E)を含有する水溶液で処理した以外は

同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素カルシウム (E) をそれぞれ0.02部 (ホウ素換算)、0.008部および0.005重量部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得て、実施例1と同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率50%のペレットを75℃×3時間の条件で流動乾燥して含水率を20%にまで低減し、ついで125℃×18時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例9

実施例1において、0.5%のホウ酸 (B)、0.1%の酢酸 (C) および0.018%のリン酸二水素マグネシウム (E) を含有する水溶液で処理した以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素マグネシウム (E) をそれぞれ0.07部 (ホウ素換算)、0.008部および0.015部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率50%のペレットを70℃×3時間の条件で流動乾燥して含水率を25%にまで低減し、ついで120℃×22時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例10

実施例8において、0.1%のホウ酸 (B)、0.05%の酢酸 (C) および0.01%のリン酸二水素カリウム (E) を含有する水溶液で処理した以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素カリウム (E) をそれぞれ0.009部 (ホウ素換算)、0.005部および0.008部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率50%のペレットを75℃×4時間の条件で流動乾燥して含水率を18%にまで低減し、ついで115℃×28時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例11

実施例8において、EVOH (A) として、エチレン含有量30モル%、ケン化度99.5モル%、MIが20 g/10minのEVOH (A₁) とエチレン含有量42モル%、ケ

ン化度99.6モル%、MIが15 g/10minのEVOH (A₂) の混合物 (A₁/A₂の混合重量比は70/30) を用いた以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素カルシウム (E) をそれぞれ 0.018部 (ホウ素換算)、0.008部および 0.005部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率50%のペレットを75℃×3時間の条件で流動乾燥して含水率を20%にまで低減し、ついで125℃×18時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

実施例12

実施例7において、EVOH (A) として、エチレン含有量30モル%、ケン化度99.5モル%、MIが20 g/10minのEVOH (A₁) とエチレン含有量47モル%、ケン化度97モル%、MIが35 g/10minのEVOH (A₂) の混合物 (A₁/A₂の混合重量比は80/20) を用いた以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素ナトリウム (E) をそれぞれ 0.029部 (ホウ素換算)、0.009部および 0.011部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

なお乾燥は、実施例1に準じて、含水率50%のペレットを70℃×3時間の条件で流動乾燥して含水率を25%にまで低減し、ついで120℃×22時間の条件で静置乾燥して含水率を0.3%にまで低減することにより行った。

比較例1

実施例1において、水溶液中のホウ酸 (B) 量を0.001%とした以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) および酢酸ナトリウム (D) をそれぞれ0.0005部 (ホウ素換算)、0.009部、および0.01部 (ナトリウム換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

比較例2

実施例1において、水溶液中のホウ酸 (B) 量を3%とした以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) および酢酸ナトリウム (D) をそれぞれ1.3重量部 (ホウ素換算)、0.009部、および0.01部 (ナトリウム換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

ム換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

比較例 3

実施例 1 において、水溶液中の酢酸 (C) 量を 1 %とした以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) および酢酸ナトリウム (D) をそれぞれ0.03部 (ホウ素換算)、0.08部、および 0.006部 (ナトリウム換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

比較例 4

実施例 1 において、水溶液中の酢酸ナトリウム (D) 量を 0.005%とした以外は同様に行って、様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) および酢酸ナトリウム (D) をそれぞれ0.03部 (ホウ素換算)、0.009部、および0.0005部 (ナトリウム換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

比較例 5

実施例 1 において、水溶液中の酢酸ナトリウム (D) 量を 0.9%とした以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) および酢酸ナトリウム (D) をそれぞれ0.03部 (ホウ素換算)、0.009部、および0.08部 (ナトリウム換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

比較例 6

実施例 7 において、水溶液中のホウ酸 (B) 量を 0.001%とした以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素ナトリウム (E) をそれぞれ0.0005重量部 (ホウ素換算)、0.009部、および0.01部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

比較例 7

実施例 7 において、水溶液中のホウ酸 (B) 量を 3 %とした以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素ナトリウム (E) をそれぞれ 1.3部 (ホウ素換算)、0.009部、および0.01部 (リン酸

根換算) 含有するEVOH組成物を得て、同様に評価を行った。

比較例 8

実施例 7 において、水溶液中の酢酸 (C) 量を 1 % とした以外は同様に行って、EVOH (A) 100 重量部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素ナトリウム (E) をそれぞれ 0.03 部 (ホウ素換算)、0.08 部、および 0.01 部 (リン酸根換算) 含有する EVOH 組成物を得て、同様に評価を行った。

比較例 9

実施例 7 において、水溶液中のリン酸二水素ナトリウム (E) 量を 0.0005 % とした以外は同様に行って、EVOH (A) 100 部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素ナトリウム (E) をそれぞれ 0.03 部 (ホウ素換算)、0.009 部、および 0.0003 部 (リン酸根換算) 含有する EVOH 組成物を得て、同様に評価を行った。

比較例 10

実施例 7 において、水溶液中のリン酸二水素ナトリウム (E) 量を 0.1 % とした以外は同様に行って、EVOH (A) 100 部に対して、ホウ酸 (B)、酢酸 (C) およびリン酸二水素ナトリウム (E) をそれぞれ 0.03 部 (ホウ素換算)、0.009 部、および 0.08 部 (リン酸根換算) 含有する EVOH 組成物を得て、同様に評価を行った。

実施例 1 ~ 6、実施例 7 ~ 12、比較例 1 ~ 5 および比較例 6 ~ 10 の評価結果を、表 1 にまとめて示す。

表 1

	外 観		ロン グ	延 伸	層 間
	①	②	ラン 性	ム ラ	接 着 性
実施例 1	○	◎	○	○	○
実施例 2	○	◎	○	◎	○
実施例 3	○	◎	○	○	○
実施例 4	○	◎	○	◎	○
実施例 5	○	◎	○	◎	○
実施例 6	○	◎	○	◎	○
実施例 7	○	◎	○	○	○
実施例 8	○	◎	○	◎	○
実施例 9	○	◎	○	○	○
実施例 10	○	◎	○	◎	○
実施例 11	○	◎	○	◎	○
実施例 12	○	◎	○	◎	○
比較例 1	○	◎	○	×	×
比較例 2	△	×	△	△	○
比較例 3	○	○	×	○	○
比較例 4	○	△	×	×	△
比較例 5	×	△	○	×	○
比較例 6	○	◎	○	×	×
比較例 7	△	×	△	△	○
比較例 8	○	○	×	○	○
比較例 9	○	×	×	×	△
比較例 10	×	×	○	×	○

実施例 13～25、比較例 11～22

実施例 13

EV OH (エチレン含有量 35 モル%、ケン化度 99.5 モル%、MI が 1.2 g/10min)
) (A) の水/メタノール (水/メタノール = 40/60 混合重量比) 溶液 (60

℃、EVOH濃度45%)を5℃に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してペレット状(直径4mm、長さ4mm)のEVOHを得て、さらに該EVOHを30℃の温水に投入して、約4時間攪拌を行って含水率50%の多孔性析出物(平均4 μ m径のマイクロボラスが均一に存在)を得た。

ついで、得られた多孔性析出物100部を0.08%のホウ酸(B)および0.038%のリン酸二水素ナトリウム(E)の水溶液200部に投入し(全水分100部に対してホウ酸(B)が0.064部、リン酸二水素ナトリウム(E)が0.03部)、30℃で5時間攪拌してから取り出して、下記の条件で乾燥を行うことにより、EVOH(A)100部に対して、ホウ素化合物(B)をホウ素換算で0.038部、リン酸化合物(E)をリン酸根換算で0.009部含有する樹脂組成物を得た。

(流動乾燥工程)

上記で得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式流動層乾燥器(塔型)を用いて、75℃の窒素ガスを流動させながら、約3時間乾燥を行って含水率20%の樹脂組成物を得た。

(静置乾燥工程)

ついで、流動乾燥処理後の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器(通気式)を用いて、125℃の窒素ガスで約18時間乾燥を行って、含水率0.3%の樹脂組成物を得た。

(積層体)

ついで、得られた樹脂組成物をフィードブロック5層Tダイを備えた多層押出装置に供給して、ポリエチレン層(三菱化学社製「ノバテックLD LF525H」)/接着樹脂層(三菱化学社製「モディックAP240H」)/樹脂組成物層/接着樹脂層(同左)/ポリエチレン層(同左)の3種5層の多層積層フィルム(厚みが50/10/20/10/50(μ m))を得て、下記の要領で微小フィッシュアイの発生およびロングラン成形性の評価を行った。多層積層フィルム成形時のEVOH組成物の吐出は安定していた。

(フィッシュアイ)

上記の成形直後のフィルム(10cm \times 10cm)について、直径が0.01以上0.1mm未満のフィッシュアイの発生状況を目視観察して、以下のとおり評価とした。

◎: 0~3個、○: 4~10個、△: 11~50個、×: 51個以上

(ロングラン成形性)

また、上記の成形を10日間連続に行って、その時の成形フィルムについて、同様にフィッシュアイの増加状況を目視観察して、以下のとおり評価した。

○：増加は認められなかった。

△：若干の増加が認められた。

×：著しい増加が認められた。

実施例14

EVOH（エチレン含有量40モル%、ケン化度99.0モル%、MIが6 g/10min）（A）の水/メタノール（水/メタノール=20/80混合重量比）溶液（60℃）を5℃に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してペレット状（直径4mm、長さ4mm）のEVOHを得て、さらに該EVOHを30℃の温水で洗浄後、酢酸水溶液中に投入して、約2時間攪拌を行って含水率55%の多孔性析出物（平均5μm径のミクロポーラスが均一に存在）を得た。

ついで、得られた多孔性析出物100部を0.05%のホウ砂（四ホウ酸ナトリウム10水塩）（B）および0.036%のリン酸二水素ナトリウム（E）水溶液300部に投入し（全水分100部に対してホウ砂（B）が0.42部、リン酸二水素ナトリウム（E）が0.03部）、30℃で5時間攪拌してから取り出して、下記の条件で乾燥を行うことにより、EVOH（A）100部に対して、ホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.032部、リン酸化合物（E）をリン酸根換算で0.009部含有する樹脂組成物を得た。

（流動乾燥工程）

上記で得られた含水率55%の樹脂組成物を流動層乾燥器（連続横型多室式）を用いて、75℃の窒素ガスを流動させながら、約3時間乾燥を行って含水率20%の樹脂組成物を得た。

（静置乾燥工程）

ついで、流動乾燥処理後の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、120℃の窒素ガスで約24時間乾燥を行って、含水率0.2%の樹脂組成物を得た。

実施例15

実施例13において、乾燥処理方法を以下の如く変えて乾燥処理を行った以外は同様に行って、目的とする樹脂組成物を得た。

(静置乾燥工程)

得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器(通気式)を用いて、70℃の窒素ガスで、約5時間乾燥を行って含水率30%の樹脂組成物を得た。

(流動乾燥工程)

ついで、静置乾燥処理後の樹脂組成物を、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、120℃の窒素ガスを流動させながら、約18時間乾燥を行って含水率0.2%の目的とする樹脂組成物を得た。

実施例16

EVOH(エチレン含有量30モル%、ケン化度99.6モル%、MIが12 g/10min)(A)の水/メタノール(水/メタノール=50/50混合重量比)溶液(60℃)を5℃に維持された水槽にストランド状に押し出して凝固させた後、カッターで切断してペレット状(直径4mm、長さ5mm)のEVOHを得、さらに該EVOHを30℃の温水で洗浄後、酢酸水溶液中に投入して、約2時間攪拌を行って含水率50%の多孔性析出物(平均4μm径のマイクロポラスが均一に存在)を得た。

ついで、得られた多孔性析出物100部を0.06%の二ホウ酸ナトリウム(B)および0.036%のリン酸二水素ナトリウム(E)の水溶液250部に投入し、30℃で約4時間攪拌してから取り出して、下記の条件で乾燥を行うことにより、EVOH(A)100部に対して、ホウ素化合物(B)をホウ素換算で0.02部、リン酸化合物(E)をリン酸根換算で0.009部含有する樹脂組成物を得た。

(静置乾燥工程)

得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式通気流箱型乾燥器を用いて、70℃の窒素ガスで、約8時間乾燥を行って含水率25%の樹脂組成物を得た。

(流動乾燥工程)

ついで、静置乾燥処理後の樹脂組成物を、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、125℃の窒素ガスを流動させながら、約18時間乾燥を行って含水率0.3%の樹脂組成物を得た。

実施例17

実施例13で得られた多孔性析出物100部を0.08%のホウ酸(B)および0.06%のリン酸二水素マグネシウム(E)水溶液200部に投入し(全水分100部に対し

てホウ酸（B）が 0.064部、リン酸二水素マグネシウム（E）が 0.048部）、30℃で5時間攪拌してから取り出して、下記の条件で乾燥を行うことにより、EVOH（A）100部に対して、ホウ素化合物（B）をホウ素換算で 0.038部、リン酸化合物（E）をリン酸根換算で 0.012部含有する樹脂組成物を得た。

（流動乾燥工程）

上記で得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式流動層乾燥器（塔型）を用いて、75℃の窒素ガスを流動させながら、約3時間乾燥を行って含水率20%の樹脂組成物を得た。

（静置乾燥工程）

ついで、流動乾燥処理後の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、125℃の窒素ガスで約18時間乾燥を行って、含水率 0.3%の樹脂組成物を得た。

実施例 18

実施例 14 で得られた得られた多孔性析出物 100部を 0.076%のホウ酸（B）および 0.007%のリン酸二水素カルシウム（E）水溶液 300部に投入し（全水分 100部に対してホウ酸（B）が 0.064部、リン酸二水素カルシウム（E）が 0.006部）、30℃で5時間攪拌してから取り出して、下記の条件で乾燥を行うことにより、EVOH（A）100部に対して、ホウ素化合物（B）をホウ素換算で 0.038部、リン酸化合物（E）をリン酸根換算で 0.002部含有する樹脂組成物を得た。

（流動乾燥工程）

上記で得られた含水率55%の樹脂組成物を流動層乾燥器（連続横型多室式）を用いて、75℃の窒素ガスを流動させながら、約3時間乾燥を行って含水率20%の樹脂組成物を得た。

（静置乾燥工程）

ついで、流動乾燥処理後の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、120℃の窒素ガスで約24時間乾燥を行って、含水率 0.2%の樹脂組成物を得た。

実施例 19

実施例 17 において、乾燥処理方法を以下の如く変えて乾燥処理を行った以外は同様に行って、目的とする樹脂組成物を得た。

（静置乾燥工程）

得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、70℃の窒素ガスで、約5時間乾燥を行って含水率30%の樹脂組成物を得た。

（流動乾燥工程）

ついで、静置乾燥処理後の樹脂組成物を、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、120℃の窒素ガスを流動させながら約18時間乾燥を行って、含水率0.2%の樹脂組成物を得た。

実施例20

実施例17において、リン酸二水素マグネシウム（E）に代えてリン酸二水素ナトリウム0.03部を用い、下記の条件で乾燥を行うことによって、EVOH（A）100部に対して、ホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.038部、リン酸化合物（E）をリン酸根換算で0.009部含有する乾燥前の樹脂組成物を得た。

（静置乾燥工程）

得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器（通気式）を用いて、70℃の窒素ガスで、約5時間乾燥を行って含水率30%の樹脂組成物を得た。

（流動乾燥工程）

ついで、静置乾燥処理後の樹脂組成物を、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、120℃の窒素ガスを流動させながら約18時間乾燥を行って、含水率0.2%の樹脂組成物を得た。

実施例21

実施例16で得られた多孔性析出物100部を0.077%のホウ酸（B）および0.06%のリン酸二水素マグネシウム（E）水溶液250部に投入し（全水分100部に対してホウ酸（B）が0.064部、リン酸二水素マグネシウム（E）が0.05部）、30℃で約4時間攪拌してから取り出して、下記の条件で乾燥を行うことにより、EVOH（A）100部に対して、ホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.035部、リン酸化合物（E）をリン酸根換算で0.010重量部含有する樹脂組成物を得た。

（静置乾燥工程）

得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式通気流箱型乾燥器を用いて、70℃の窒素ガスで、約8時間乾燥を行って含水率25%の樹脂組成物を得た。

（流動乾燥工程）

ついで、静置乾燥処理後の樹脂組成物を、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、125℃の窒素ガスを流動させながら約18時間乾燥を行って、含水率0.3%の樹脂組成物を得た。

実施例22

実施例13で得られた多孔性析出物100部を0.08%のホウ酸(B)および0.05%の酢酸カルシウム(D)水溶液200部に投入し(全水分100部に対してホウ酸(B)が0.064部、酢酸カルシウム(D)が0.04部)、30℃で5時間攪拌してから取り出して、下記の条件で乾燥を行うことにより、EVOH(A)100重量部に対して、ホウ素化合物(B)をホウ素換算で0.038部、酢酸塩(D)をカルシウム換算で0.008重量部含有する樹脂組成物を得た。

(流動乾燥工程)

上記で得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式流動層乾燥器(塔型)を用いて、75℃の窒素ガスを流動させながら約3時間乾燥を行って、含水率20%の樹脂組成物を得た。

(静置乾燥工程)

ついで、流動乾燥処理後の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器(通気式)を用いて、125℃の窒素ガスで、約18時間乾燥を行って、含水率0.3%の樹脂組成物を得た。

実施例23

実施例14で得られた得られた得られた多孔性析出物100部を0.076%のホウ酸(B)および0.06%の酢酸カリウム(D)水溶液300部に投入し(全水分100部に対してホウ酸(B)が0.064部、酢酸カリウム(D)が0.05部)、30℃で5時間攪拌してから取り出して、下記の条件で乾燥を行うことにより、EVOH(A)100重量部に対して、ホウ素化合物(B)をホウ素換算で0.038部、酢酸塩(D)をカリウム換算で0.01部含有する樹脂組成物を得た。

(流動乾燥工程)

上記で得られた含水率55%の樹脂組成物を流動層乾燥器(連続横型多室式)を用いて、75℃の窒素ガスを流動させながら、約3時間乾燥を行って含水率20%の樹脂組成物を得た。

(静置乾燥工程)

ついで、流動乾燥処理後の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器(通気式)を用いて、120℃の窒素ガスで約24時間乾燥を行って、含水率0.2%の樹脂組成物を得た。

実施例24

実施例22において、乾燥処理方法を以下の如く変えて乾燥処理を行った以外は同様に行って、目的とする樹脂組成物を得た。

(静置乾燥工程)

得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式箱型乾燥器(通気式)を用いて、70℃の窒素ガスで約5時間乾燥を行って、含水率30%の樹脂組成物を得た。

(流動乾燥工程)

ついで、静置乾燥処理後の樹脂組成物を、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、120℃の窒素ガスを流動させながら約18時間乾燥を行って、含水率0.2%の樹脂組成物を得た。

実施例25

実施例16で得られた多孔性析出物100部を0.077%のホウ酸(B)および0.06%の酢酸ナトリウム(D)水溶液250部に投入し、30℃で約4時間攪拌してから取り出して、下記の条件で乾燥を行うことにより、EVOH(A)100部に対して、ホウ素化合物(B)をホウ素換算で0.035部、酢酸塩(D)をナトリウム換算で0.015部含有する樹脂組成物を得た。

(静置乾燥工程)

得られた含水率50%の樹脂組成物を回分式通気流箱型乾燥器を用いて、70℃の窒素ガスで約8時間乾燥を行って、含水率25%の樹脂組成物を得た。

(流動乾燥工程)

ついで、静置乾燥処理後の樹脂組成物を、回分式塔型流動層乾燥器を用いて、125℃の窒素ガスを流動させながら約18時間乾燥を行って、含水率0.3%の樹脂組成物を得た。

比較例11

実施例13において、EVOH(A)の多孔性析出物の含水率を10%に調整し、

また多孔性析出物をホウ酸（B）水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは、同様にして、EVOH（A）100部に対しホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.044部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は6%で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は0.1%であった。

比較例12

実施例13において、EVOH（A）のケン化後の水／メタノール溶液の多孔性析出物の含水率を90%に調整し、また多孔性析出物をホウ酸（B）水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様にして、EVOH（A）100部に対しホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.011部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は30%で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は0.3%であった。

比較例13

実施例13において、全水分100部に対してホウ素化合物（B）を0.0005部に調整し、また多孔性析出物をホウ酸（B）水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様にして、EVOH（A）100部に対しホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.0003部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は20%で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は0.3%であった。

比較例14

実施例13において、全水分100部に対してホウ素化合物（B）を1部に調整し、また多孔性析出物をホウ酸（B）水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様にして、EVOH（A）100部に対しホウ素化合物（B）をホウ素換算で0.1部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は20%で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は0.3%であった。

比較例15

実施例 17 において、EVOH (A) の多孔性析出物の含水率を 10% に調整し、また多孔性析出物をリン酸二水素マグネシウム (E) 水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様にして、EVOH (A) 100 部に対しリン酸化合物 (E) をリン酸根換算で 0.024 部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は 6% で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は 0.1% であった。

比較例 16

実施例 17 において、EVOH (A) のケン化後の水/メタノール溶液の多孔性析出物の含水率を 90% に調整し、また多孔性析出物をリン酸二水素マグネシウム (E) 水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様にして、EVOH (A) 100 部に対しリン酸化合物 (E) をリン酸根換算で 0.002 部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は 30% で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は 0.3% であった。

比較例 17

実施例 17 において、全水分 100 部に対するリン酸化合物 (E) を 0.00005 部に調整し、また多孔性析出物をリン酸二水素マグネシウム (E) 水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様にして、EVOH (A) 100 部に対しリン酸化合物 (E) をリン酸根換算で 0.0001 部以下含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は 20% で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は 0.3% であった。

比較例 18

実施例 17 において、全水分 100 部に対するリン酸化合物 (E) を 2 部に調整し、また多孔性析出物をリン酸二水素マグネシウム (E) 水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様にして、EVOH (A) 100 部に対しリン酸化合物 (E) をリン酸根換算で 0.25 部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は 20% で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は 0.3% であった。

比較例 19

実施例 22 において、EVOH (A) の多孔性析出物の含水率を 10% に調整し、また多孔性析出物を酢酸カルシウム (D) 水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様に、EVOH (A) 100 部に対し酢酸塩 (D) をカルシウム換算で 0.01 部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は 6% で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は 0.1% であった。

比較例 20

実施例 22 において、EVOH (A) のケン化後の水/メタノール溶液の多孔性析出物の含水率を 90% に調整し、また多孔性析出物を酢酸カルシウム (D) 水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様に、EVOH (A) 100 部に対し酢酸塩 (D) をカルシウム換算で 0.005 部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は 30% で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は 0.3% であった。

比較例 21

実施例 22 において、全水分 100 部に対する酢酸塩 (D) を 0.0005 部に調整し、また多孔性析出物を酢酸カルシウム (D) 水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様に、EVOH (A) 100 部に対して、酢酸塩 (D) をカルシウム換算で 0.0006 部含有する樹脂組成物を得た後、同様の条件で乾燥処理を行った。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は 20% で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は 0.3% であった。

比較例 22

実施例 22 において、全水分 100 部に対する酢酸塩 (D) を 1 部に調整し、また多孔性析出物を酢酸カルシウム (D) 水溶液のみで処理し、乾燥を行ったほかは同様に、EVOH (A) 100 部に対し酢酸塩 (D) をカルシウム換算で 0.1 部含有する樹脂組成物を得た。

ただし、流動乾燥処理後の樹脂組成物の含水率は 20% で、静置乾燥処理後の樹脂組成物の最終含水率は 0.3% であった。

実施例 13～25、比較例 11～22 の評価結果を表 2 にまとめて示す。

表 2

	フィッシュ アイ	ロングラン 成形性
実施例 13	○	○
実施例 14	○	○
実施例 15	○	○
実施例 16	○	○
実施例 17	○	○
実施例 18	○	○
実施例 19	○	○
実施例 20	○	○
実施例 21	○	○
実施例 22	○	○
実施例 23	○	○
実施例 24	○	○
実施例 25	○	○
比較例 11	×	△
比較例 12	△	×
比較例 13	○	×
比較例 14	×	×
比較例 15	×	△
比較例 16	△	×
比較例 17	○	×
比較例 18	×	×
比較例 19	×	△
比較例 20	△	×
比較例 21	○	×
比較例 22	×	×

実施例 26～41

実施例 26

1.6 %のホウ酸 (B) 水溶液に、リン酸二水素カルシウム (E) を0.35%となるように仕込んで溶解させ、さらにこれを50倍の水で希釈して、最終的に0.032%のホウ酸 (B) および0.007%のリン酸二水素カルシウム (E) を含有する混合液を得た。

エチレン含有量35モル%、ケン化度99.5モル%、MIが20 g/10minのEVOH (A) のケン化後の水/メタノール溶液の多孔性析出物 (EVOH (A) 100部に対して水100部含有) を水で洗浄後、上記の混合液に投入し、30℃で5時間攪拌した後、実施例1と同様の条件で乾燥を行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B) およびリン酸二水素カルシウム (E) をそれぞれ0.015部 (ホウ素換算) および0.005部 (リン酸根換算) 含有する樹脂組成物を得た。

(評価)

ついで、得られた樹脂組成物をTダイを備えた単軸押出機に供給し、実施例1で述べたのと同じ条件で、厚さ120 μ mのEVOHフィルムの成形を行った。フィルム成形時の吐出は安定していた。

成形直後のフィルム (10cm \times 10cm) について、直径が0.01mm以上0.1mm未満のフィッシュアイの発生状況を目視観察し、実施例1で述べた基準で評価を行った。

ロングラン成形性については、上記の成形を10日間連続に行って、そのときの成形フィルムについて、同様にフィッシュアイの増加状況を目視観察して、実施例1で述べた基準で評価を行った。

実施例 27

0.05%のホウ酸 (B) 水溶液に、リン酸二水素カリウム (E) を混合液中に0.057%となるように仕込んで溶解させて混合液を得た。

ついで、上記の混合液に、エチレン含有量40モル%、ケン化度99モル%、MIが6 g/10minのEVOH (A) を投入して、30℃で4時間攪拌した後、実施例1と同様の条件で乾燥を行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B) およびリン酸二水素カリウム (E) をそれぞれ0.02部 (ホウ素換算) および0.02部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得、実施例26と同様に評価を行った。

実施例 28

実施例 26 において、0.45%のホウ酸 (B) 水溶液に0.92%のリン酸二水素マグネシウム (E) を仕込んで溶解させた後、50倍の水で希釈して混合液を調製した以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B) およびリン酸二水素マグネシウム (E) をそれぞれ 0.004部 (ホウ素換算) および 0.018部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 29

実施例 26 において、2.8%のホウ酸 (B) 水溶液に0.75%のリン酸二水素ナトリウム (E) を仕込んで溶解させた後、50倍の水で希釈して混合液を調製した以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B) およびリン酸二水素ナトリウム (E) をそれぞれ 0.028部 (ホウ素換算) および 0.008部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 30

実施例 26 において、EVOH (A) として、エチレン含有量30モル%、ケン化度99.5モル%、MIが20 g/10minのEVOH (A₁) とエチレン含有量42モル%、ケン化度99.6モル%、MIが15 g/10minのEVOH (A₂) の混合物 (A₁/A₂の混合重量比が70/30) を用いた以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B) およびリン酸二水素カルシウム (E) をそれぞれ 0.015部 (ホウ素換算) および 0.005部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 31

実施例 26 において、EVOH (A) として、エチレン含有量30モル%、ケン化度99.5モル%、MIが20 g/10minのEVOH (A₁) とエチレン含有量47モル%、ケン化度97モル%、MIが35 g/10minのEVOH (A₂) の混合物 (A₁/A₂の混合重量比が80/20) を用いた以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、ホウ酸 (B) およびリン酸二水素カルシウム (E) をそれぞれ 0.015部 (ホウ素換算) および 0.005部 (リン酸根換算) 含有するEVOH組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 3 2

0.1 %のホウ酸 (B) 水溶液に、リン酸二水素カルシウム (E) を混合液中に 0.2 %となるように仕込んで溶解させて混合液を得た。

ついで、上記の混合液をエチレン含有量 40 モル%、ケン化度 99 モル%、MI が 6 g/10min の EVOH (A) のケン化後の水/メタノール溶液に練り込み、多孔性析出物 (ペレット) とした後、水で洗浄し、実施例 1 と同様の条件で乾燥を行って、EVOH (A) 100 部に対して、ホウ酸 (B) およびリン酸二水素カルシウム (E) をそれぞれ 0.02 部 (ホウ素換算) および 0.022 部 (リン酸根換算) 含有する EVOH 組成物を得、同様の評価を行った。

実施例 3 3

10 %のホウ酸 (B) 水溶液に、リン酸二水素マグネシウム (E) を 1.5%となるように仕込んで溶解させ、さらにこれを 50 倍の水で希釈して、最終的に 0.2%のホウ酸 (B) および 0.03%のリン酸二水素マグネシウム (E) を含有する混合液を得た。

ついで、上記の混合液をエチレン含有量 35 モル%、ケン化度 99.5 モル%、MI が 20 g/10min の EVOH (A) のケン化後の水/メタノール溶液に練り込み、多孔性析出物 (ペレット) とした後、水で洗浄し、実施例 1 と同様の条件で乾燥を行って、EVOH (A) 100 部に対して、ホウ酸 (B) およびリン酸二水素マグネシウム (E) をそれぞれ 0.02 部 (ホウ素換算) および 0.007 部 (リン酸根換算) 含有する EVOH 組成物を得、同様の評価を行った。

実施例 3 4

実施例 2 6 において、2 %のリン酸水溶液に、リン酸二水素カルシウム (E) を 0.35%、ホウ酸 (B) を 1.6%となるように仕込んで溶解させ、さらにこれを 50 倍の水で希釈して、最終的に 0.04%のリン酸、0.007%のリン酸二水素カルシウム (E)、0.032%のホウ酸 (B) を含有する混合液を得た以外は同様に行って、EVOH (A) 100 部に対して、リン酸、リン酸二水素カルシウム (E) およびホウ酸 (B) をそれぞれ 0.035 部 (リン酸根換算)、0.005 部 (リン酸根換算)、0.015 部 (ホウ素換算) 含有する樹脂組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 35

実施例 27 において、0.06%のリン酸水溶液に、リン酸二水素カリウム (E) を 0.057%、ホウ酸 (B) を 0.05% となるように溶解させて混合液を得た以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、リン酸、リン酸二水素カリウム (E)、ホウ酸 (B) をそれぞれ 0.05部 (リン酸根換算)、0.02部 (リン酸根換算)、0.02部 (ホウ素換算) 含有する EVOH 組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 36

実施例 26 において、1%のリン酸水溶液に、0.92%のリン酸二水素マグネシウム (E) を 0.92%、ホウ酸 (B) を 0.80% となるように溶解させた後、水で 50 倍に希釈して混合液を調整した以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、リン酸、リン酸二水素マグネシウム (E)、ホウ酸 (B) をそれぞれ 0.018部 (リン酸根換算)、0.018部 (リン酸根換算)、0.008部 (ホウ素換算) 含有する EVOH 組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 37

実施例 26 において、3%のリン酸水溶液に、リン酸二水素ナトリウム (E) を 0.75%、ホウ酸 (B) を 0.5% となるようにを仕込んで溶解させた後、水で 50 倍に希釈して混合液を調整した以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、リン酸、リン酸二水素ナトリウム (E)、ホウ酸 (B) をそれぞれ 0.05部 (リン酸根換算)、0.008部 (リン酸根換算)、0.005部 (ホウ素換算) 含有する EVOH 組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 38

実施例 34 において、EVOH (A) として、エチレン含有量 30 モル%、ケン化度 99.5 モル%、MI が 20 g/10min の EVOH (A₁) とエチレン含有量 42 モル%、ケン化度 99.6 モル%、MI が 15 g/10min (210℃、荷重 2160g) の EVOH (A₂) の混合物 (A₁/A₂ の混合重量比が 70/30) を用いた以外は同様に行って、EVOH (A) 100部に対して、リン酸、リン酸二水素カルシウム (E)、ホウ酸 (B) をそれぞれ 0.035部 (リン酸根換算)、0.005部 (リン酸根換算)、0.015部 (ホウ素換算) 含有する EVOH 組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 39

実施例 34 において、EVOH (A) として、エチレン含有量 30 モル%、ケン化度 99.5 モル%、MI が 20 g/10min の EVOH (A₁) とエチレン含有量 47 モル%、ケン化度 97 モル%、MI が 35 g/10min の EVOH (A₂) の混合物 (A₁/A₂ の混合重量比が 80/20) を用いた以外は同様に行って、EVOH (A) 100 部に対して、リン酸、リン酸二水素カルシウム (E)、ホウ酸 (B) をそれぞれ 0.035 部 (リン酸根換算)、0.005 部 (リン酸根換算)、0.015 部 (ホウ素換算) 含有する EVOH 組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 40

実施例 32 において、0.2% のリン酸水溶液に、リン酸二水素カルシウム (E) を 0.2%、ホウ酸 (B) を 0.2% となるように仕込んで溶解させが混合液を得た以外は同様に行って、EVOH (A) 100 部に対して、リン酸、リン酸二水素カルシウム (E)、ホウ酸 (B) をそれぞれ 0.03 部 (リン酸根換算)、0.022 部 (リン酸根換算)、0.02 部 (ホウ素換算) 含有する EVOH 組成物を得、同様に評価を行った。

実施例 41

実施例 33 において、2.5% のリン酸水溶液に、リン酸二水素マグネシウム (E) を 0.75%、ホウ酸 (B) を 5% となるように仕込んで溶解させ、さらにこれを 25 倍の水で希釈して、最終的に 0.1% のリン酸、0.03% のリン酸二水素マグネシウム (E)、0.2% のホウ酸 (B) を含有する混合液を得た以外は同様に行って、EVOH (A) 100 部に対して、リン酸、リン酸二水素マグネシウム (E)、ホウ酸 (B) をそれぞれ 0.015 部 (リン酸根換算)、0.007 部 (リン酸根換算)、0.02 部 (ホウ素換算) 含有する EVOH 組成物を得、同様の評価を行った。

実施例 26～41 の評価結果を表 3 にまとめて示す。

表 3

	フィッシュ	ロングラン
	アイ	成形性
実施例26	○	○
実施例27	○	○
実施例28	○	○
実施例29	○	○
実施例30	○	○
実施例31	○	○
実施例32	○	○
実施例33	○	○
実施例34	○	○
実施例35	○	○
実施例36	○	○
実施例37	○	○
実施例38	○	○
実施例39	○	○
実施例40	○	○
実施例41	○	○

産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物にあつては、EVOH(A)中に、必須成分としてのホウ素化合物(B)と、任意成分としての酢酸(C)と、必須成分としての、酢酸塩(D)およびリン酸化合物(E)から選ばれた少なくとも1種の化合物とが特定量含有されている上、その製造工程や乾燥工程に工夫を払うことにより、これら各成分の含有による作用効果が最大限に高められる。そのため、本発明の樹脂組成物は、熔融成形時のロングラン性に優れ、成形物の外観においては直径が0.1mm未満の微小フィッシュアイやスジが少なく、積層体としたときの層間密着性にも優れている。

本発明の樹脂組成物から得られた成形物、積層体、延伸品は、優れた特性、品質を

有するため、食品や医薬品、農薬品、工業薬品包装用のフィルム、シート、チューブ、袋、容器等の用途に極めて有用である。

請求の範囲

1. エチレン含有量が20～60モル%、ケン化度が90モル%以上のエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOHと略称する）（A）中に、必須成分としてのホウ素化合物（B）と、任意成分としての酢酸（C）と、必須成分としての、酢酸塩（D）およびリン酸化合物（E）から選ばれた少なくとも1種の化合物とが含有され、かつEVOH（A）100重量部に対する各成分の含有量が、

ホウ素化合物（B）はホウ素換算で 0.001～1 重量部、

酢酸（C）は0～0.05重量部、

酢酸塩（D）は金属換算で 0.001～0.05重量部、

リン酸化合物（E）はリン酸根換算で0.0005～0.05重量部であることを特徴とする樹脂組成物。

2. エチレン含有量が20～60モル%、ケン化度が90モル%以上のエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOHと略称する）（A）中に、必須成分としてのホウ素化合物（B）と、任意成分としての酢酸（C）と、必須成分としての、酢酸塩（D）およびリン酸化合物（E）から選ばれた少なくとも1種の化合物とが含有され、かつEVOH（A）100重量部に対する各成分の含有量が、

ホウ素化合物（B）はホウ素換算で 0.001～1 重量部、

酢酸（C）は0～0.05重量部、

酢酸塩（D）は金属換算で 0.001～0.05重量部、

リン酸化合物（E）はリン酸根換算で0.0005～0.05重量部である樹脂組成物を得るにあたり、

含水率20～80重量%のEVOH（A）を、必須成分としてのホウ素化合物（B）と、任意成分としての酢酸（C）と、必須成分としての、酢酸塩（D）およびリン酸化合物（E）から選ばれた少なくとも1種の化合物とを含む水溶液と接触させることを特徴とする樹脂組成物の製造法。

3. 含水率20～80重量%のEVOH（A）を、必須成分としてのホウ素化合物（B）と、任意成分としての酢酸（C）と、必須成分としての、酢酸塩（D）およびリン酸化合物（E）から選ばれた少なくとも1種の化合物とを含む水溶液と接触させ

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-311276, A (日本合成化学工業株式会社), 26. 11. 1996 (26. 11. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 6
Y	J P, 62-143954, A (日本合成化学工業株式会社), 27. 6月. 1987 (27. 06. 87), 特許請求の範囲 & J P, 7-646, B3	1, 6
Y	J P, 2-97543, A (日本合成化学工業株式会社), 10. 4月. 1990 (10. 04. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 6
Y	J P, 56-41204, A (株式会社クラレ), 17. 4月. 1981 (17. 04. 81), 特許請求の範囲 & J P, 62-10523, B2	1, 6
A	J P, 59-192564, A (株式会社クラレ), 31. 10月. 1984 (31. 10. 84) & J P, 3-11270, B2	1-6
A	J P, 57-34148, A (株式会社クラレ), 24. 2月. 1982 (24. 02. 82) & J P, 62-43461, B2	1-6
A	J P, 49-20615, B1 (昭和電工株式会社), 25. 5月. 1974 (25. 05. 74) (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 55-12108, A (日本合成化学工業株式会社), 28. 1月. 1980 (28. 01. 80) & J P, 62-3866, B2	1-6
A	J P, 52-954, A (株式会社クラレ), 6. 1月. 1977 (06. 01. 77) & J P, 55-30546, B2	1-6
A	J P, 1-66262, A (株式会社クラレ), 13. 3月. 1989 (13. 03. 89) & EP, 308703, B&US, 5360670, A & CA, 1335223, A&CA, 1337233, A & EP, 739714, A	1-6
A	J P, 2-235952, A (株式会社クラレ), 18. 9月. 1990 (18. 09. 90) & EP, 386720, B&J P, 6-18958, B2 & US, 5342662, A&DE, 69027550, T & CA, 2011643, A	1-6

